

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03252399 A

(43) Date of publication of application: 11.11.91

(51) Int. Cl

C30B 29/42**C30B 11/04**

(21) Application number: 02048881

(22) Date of filing: 28.02.90

(71) Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(72) Inventor: MATSUI MASAYOSHI
OKABE YOSHIHIRO
OKAWA HARU**(54) PRODUCTION OF SEMI-INSULATING GAAS SUBSTRATE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a semi-insulating GaAs substrate having low dislocation density and 10^7 specific resistance without adding chromium in growing GaAs crystal by vertical temperature gradient method by adding a specific amount of impurity such as carbon to be an acceptor to raw material crystal or the impurity and a raw material to a growing crucible.

CONSTITUTION: In growing GaAs crystal by vertical temperature gradient method, an impurity of at least one of carbon, copper, zinc, beryllium, magnesium, cadmium, lithium, gold, silver, lead, cobalt and nickel to become an acceptor in an amount to give 1×10^{15} atoms cm^{-3} to 3×10^{15}

10^{15} atoms cm^{-3} atomic concentration in grown crystal after subtracting concentration of impurities such as silicon or sulfur is added to raw material crystal or the impurity and a raw material are added to a growing crucible, crystal is produced and then cut into a wafer shape.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑯ 公開特許公報 (A)

平3-252399

⑤Int.Cl.⁵
C 30 B 29/42
11/04識別記号
7158-4G
8924-4G

④公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

②発明の名称 半絶縁性 GaAs 基板の製造方法

②特 願 平2-48881

②出 願 平2(1990)2月28日

②発明者 松井 正好 東京都西多摩郡羽村町羽2121-13
 ②発明者 岡部 良宏 東京都青梅市末広町2-8-1
 ②発明者 大川 晴 東京都青梅市末広町2-8-1
 ②出願人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
 ②代理人 弁理士 中村 勝成 外1名

明細書

1. 発明の名称 半絶縁性 GaAs 基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 垂直温度勾配法により GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに炭素、銅、亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カドミウム、リチウム、金、銀、鉛、コバルト、ニッケルのうちの少なくとも一つのアクセプタとなる不純物を、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上でなお育成後の結晶中で 1×10^{13} 個/cm⁻³ ~ 3×10^{14} 個/cm⁻³ の原子濃度となるように添加して結晶を製造し、その後ウエハー状に切断することを特徴とする半絶縁性 GaAs 基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は LSI や IIC 用基板とする抵抗率が 10^7 Ωcm 以上の半絶縁性 GaAs 基板の製造方法に関する。(従来の技術)

GaAs は Si よりも電子移動度が大きいことから、

マイクロ波通信素子用の基板として使われており、又次世代の超高速集積回路素子の基板として用途を広げつつある。この GaAs 基板は通常液体封止引き上げ法(以下 LEC 法と略記)、又はクロム添加を行なう水平ブリッジマン法(以下 HB 法と略記)により得られたインゴットから製造されている。ところが GaAs 基板上にエピタキシャル膜を成長させて製造する素子では、HB 法により得られた GaAs 基板は、転位密度は低いが基板中に添加されているクロムのエピタキシャル膜への悪影響があり、クロムを添加しない半絶縁性 GaAs 基板の供給が望まれている。又、 LEC 法により得られた GaAs 基板は、不純物無添加で半絶縁性ではあるが、転位密度が高いために用いられない。

これらの問題点を解決すべく垂直温度勾配法(以下 VOF 法と略記)が試みられているが、 VOF 法で得られた GaAs 基板は HB 法で得られた GaAs 基板と同等の転位密度はあるものの、比抵抗は 10^7 Ωcm 台に留まっている。

LSI や IIC 用基板にとつては、電子間の電気

的分離が良好で、高集積化を可能にするため比抵抗の高いことが重要で、一般に $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上が要求されている。しかし、VGF法で得られる無添加 GaAs 基板は比抵抗が上記のように低過ぎ、そのため素子間の電気的分離が不完全となり基板を介しての漏れ電流が問題となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、クロム添加によらず低転位密度で且つ比抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上の半絶縁性 GaAs 基板を得る方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記課題を達成するため、本発明は VGF 法により GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに炭素、銅、亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カドミウム、リチウム、金、銀、鉛、コバルト、ニッケルのうちの少なくとも一つのアクセプタとなる不純物を、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上で育成後の結晶中で $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ ~ $3 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ の原子濃度となるよう添加して結晶を製造し、そ

つ育成後徐冷するために上述のように深いドナ濃位が生成し、比抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 台に低下する。この比抵抗を $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上にするために、VGF 法により GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに前記の炭素等のアクセプタとなる不純物を、育成後の結晶中で、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上で $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ ~ $3 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ となる様添加して結晶を製造するのである。アクセプタ、ドナ、EL2 (伝導帯下 0.78 eV に位置するドナ単位) の間の濃度バランスが上記のようになることは、ドナを電気的に補償して残ったアクセプタが、EL2 に電気的に補償されることを示しており、この場合 GaAs 結晶は $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上の比抵抗を示す半絶縁性となる。

このような濃度バランスで不純物添加して GaAs 結晶を製造することにより、クロムを添加しなくても安定して半絶縁性の基板が得られる。

(実施例)

比較例 (無添加 GaAs の製造)

の後ウエハー状に切断する点に特徴がある。

(作用)

LEC 法により得られた GaAs 結晶において、アクセプタである残留炭素の原子濃度が $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ よりも低い場合があるが、その場合は図に示すように、500 ~ 650 ℃ の温度範囲で熱処理すると伝導帯下 0.43 eV に位置する深いドナ濃位 (以下深いドナ単位と略記) が生成して比抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 以下に低下し、又これを 700 ℃ 以上で熱処理し 450 ℃ まで急冷すると深いドナ濃位が消滅し比抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上に回復することが本発明者等により確かめられている。しかし一般に LEC 法で得られた結晶では、結晶育成中に炉内部材 (特にカーボンヒーター) からの汚染があるため炭素原子濃度は $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ よりも高く、比抵抗が $10^7 \Omega\text{cm}$ 以下に低下することは極めて少ない。

一方、VGF 法で得られた GaAs 結晶では、結晶育成系内に炭素部材を含まないので汚染が無く炭素原子濃度は常に $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ 以下であり、且

内径 52 mm の熱分解窒化ボロンるつぼに、GaAs 原料 700 g を種結晶である GaAs 単結晶の上になるように置き、又圧力制御用の金属 As を 15 g、他にリザーバを設けて入れ、 10^{-6} torr に内圧を減圧して封止した石英封管を、VGF 炉にセットした。As リザーバを 615 ℃ に、種結晶の上端とその上の原料結晶部を 1238 ~ 1350 ℃ に昇温し融解した後、毎時 $0.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で降温した。結晶育成終了後、引き続いてるつぼ全体を毎分 $1.0 \sim 1.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷却速度で室温まで冷却することにより単結晶を得る VGF 法により育成を行なつた。VGF 法により得られた炭素原子濃度 $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ 未満の GaAs 結晶を、厚さ 0.6 mm のウエハー状に切断し、更にこれを 4 mm 角のチップに整形して比抵抗を測定した。比抵抗測定は、ホール電流測定法を用いて行なつた。結果を第 1 表に示す。

実施例 1 (亜鉛添加 GaAs の製造)

VGF 法により得られる炭素原子濃度 $1 \times 10^{11} \text{ 個cm}^{-3}$ 未満の GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中に亜鉛を、シリコンなどのドナとなる不純物原子

の濃度を差し引いた上で尚育成後の結晶中で 3×10^{14} 個 cm^{-3} 以下となるように添加して結晶を製造し、その後ウェハー状に切断して比抵抗を測定した。比抵抗は、ホール係数測定法を用いて行なつた。結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、無添加のウェハーは 5×10^{14} 個 cm^{-3} の炭素原子濃度で比抵抗は $5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ であるのに比べ、本発明により製造したウェハーでは 2×10^{14} 個 cm^{-3} の亜鉛原子濃度を得ると共に $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ の半絶縁性を示している。

第 1 表

	比較例(無添加 GaAs)	実施例1(亜鉛添加 GaAs)
炭素原子濃度	5×10^{14} 個 cm^{-3}	5×10^{14} 個 cm^{-3}
亜鉛原子濃度	$< 5 \times 10^{14}$ 個 cm^{-3}	2×10^{14} 個 cm^{-3}
ドナ濃度	$< 5 \times 10^{14}$ 個 cm^{-3}	$< 5 \times 10^{14}$ 個 cm^{-3}
EL2濃度	1.5×10^{16} 個 cm^{-3}	1.5×10^{16} 個 cm^{-3}
比抵抗	$5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$	$3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$

実施例2(銅添加 GaAs の製造)

実施例1と同様のVGF法により銅を、シリコン等のドナとなる不純物原子の濃度を差し引いた上でなお育成後の結晶中で 3×10^{14} 個 cm^{-3} 以下となるよう添加して結晶を製造し、その後ウェハー状に切断して比抵抗を測定した。比抵抗は、ホール係数測定法を用いて行なつた。実施例1で得られたと同様に、銅を添加したウェハーでは 2×10^{14} 個 cm^{-3} の銅原子濃度を得ると共に $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ の半絶縁性を示した。

(発明の効果)

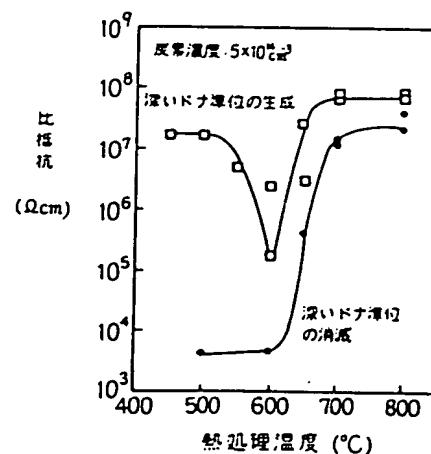
このように本発明によれば、クロムを添加しないで低転位密度の半絶縁性 GaAs 基板を得ることができ、GaAs の I C、LSI化に大きく貢献することができる。又、本発明は VGF 法と原理を同じくする垂直ブリッジマン法にも適用できることは云うまでもない。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の基本となる深いドナ単位の生成、消滅による比抵抗変化の温度依存性を示すグラフ

である。

出願人 住友金属鉱山株式会社
 代理人 弁理士 中村勝
 同山本正



手続補正書(自発)

平成2年7月 適

特許庁長官 植松 敏 肇

1. 事件の表示

平成2年特許第48881号

2. 発明の名称 半絶縁性GaAs基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区新橋5丁目11番3号

氏名(名跡) 住友金属鉱山株式会社

4. 代理人

住所 東京都新宿区新宿1丁目12-15

(新宿東洋ビル) 電話356-0775

氏名 (6177) 弁理士 中村 順一(外1名)

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

正規請求書
正規請求書の内容 明細書4頁6、9、10行、6頁6、7、8、9
行の各行中の「G」を「C」と訂正する。